

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 août 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/066960 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : D06N 3/12,
D06M 15/643, C09D 183/04, D06M 15/65

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cédex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/00382

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BRAN-
LARD, Paul [FR/FR]; 27 rue Soeur Bouvier, F-69005
LYON (FR). DERUELLE, Martial [FR/FR]; 3, rue des
Gres, F-69390 MILLERY (FR). GIRAUD, Yves [FR/FR];
11, rue du Brulet, F-69110 SAINTE FOY LES LYON
(FR). MARTIN, Nadia [FR/FR]; 148, rue Duguesclin,
F-69006 LYON (FR).

(22) Date de dépôt international : 7 février 2003 (07.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/01578

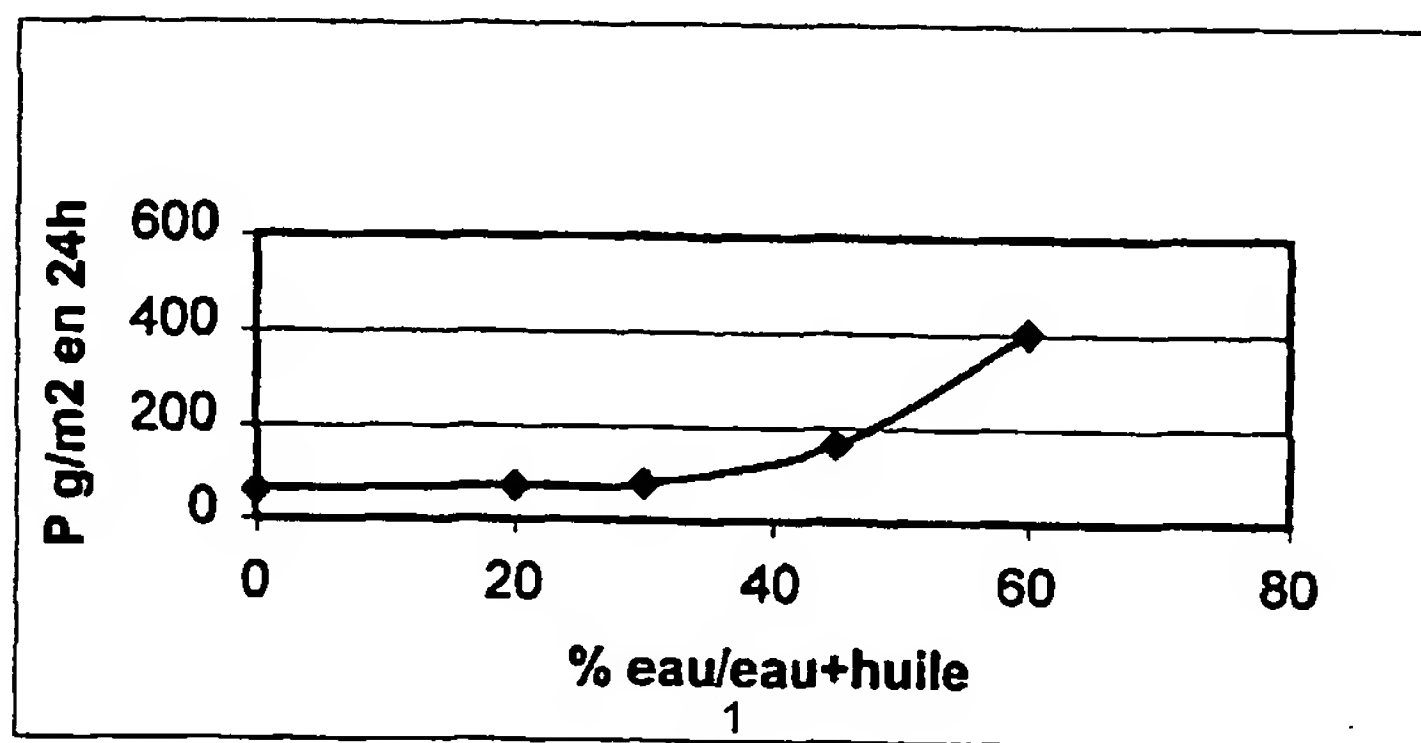
8 février 2002 (08.02.2002) FR

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 SAINT-FONS (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: USE OF A CROSSLINKABLE SILICONE INVERT EMULSION FOR PRODUCING BREATHABLE COATINGS

(54) Titre : UTILISATION D'UNE EMULSION INVERSE A BASE DE SILICONE RETICULABLE POUR LA REALISATION
DE REVETEMENTS "IMPER-RESPIRANTS"



1- % water/water+oil

(57) Abstract: The invention concerns the general field of silicone coating on various soft supports, for instance textiles, made of synthetic polymers (polyamide, polyester,). One aim of the invention is to provide an efficient method for producing water impermeable and water permeable coatings, on soft supports, said method enabling to improve permeability to water vapour of the silicones while preserving impermeability to water. The inventive method enabling this consists mainly in: coating one of the surfaces of the support with a film formed by an invert water-in-oil silicone emulsion comprising a continuous oily silicone phase ϕ_s , crosslinkable into elastomer and including

a polyorganosiloxane (POS) A crosslinkable by addition polymerization, by cationic process or free-radical process; optionally a crosslinking organosilicon compound B; and optionally at least a catalyst C; an aqueous phase ϕ_a ; a stabilizing agent; and in ensuring crosslinking of the silicone phase ϕ_s and elimination of water. The invention also concerns water impermeable and water vapour permeable soft polyamide or polyester substrates obtained by using an invert water-in-oil silicone emulsion.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte au domaine général de l'enduction silicone sur différents supports souples, par exemple des textiles, en polymères synthétiques (polyamide, polyester...). Un but de l'invention est de proposer un procédé efficace de réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples, ce procédé permettant une amélioration de la perméabilité à la vapeur d'eau des silicones tout en conservant l'imperméabilité à l'eau. Le procédé selon l'invention qui atteint ce but consiste essentiellement : I) à revêtir l'une des faces du support d'un film formé par une émulsion silicone inverse eau-dans-huile, comportant : (i) une phase continue huileuse silicone, réticulable en élastomère et comprenant un polyorganosiloxane (POS) A réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ; éventuellement un composé organosilicique B réticulant ; et éventuellement au moins un catalyseur C ; (2i) une phase aqueuse ; (3i) un stabilisant ; et II) à faire en sorte que la phase silicone réticule et qu'intervienne une élimination d'eau.

WO 03/066960 A1



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),

brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

UTILISATION D'UNE EMULSION INVERSE A BASE DE SILICONE RETICULABLE
POUR LA REALISATION DE REVETEMENTS "IMPER-RESPIRANTS"

L'invention se rapporte au domaine général de l'enduction
5 silicone sur différents supports souples, par exemple des textiles, en polymères synthétiques (polyamide, polyester...).

Plus précisément, l'invention concerne l'enduction de matériaux souples (ou flexibles) avec des compositions liquides contenant un ou plusieurs polyorganosiloxanes (POS) réticulables
10 par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire, de façon à former un film ou revêtement protecteur ayant notamment des propriétés imper-respirantes (imperméable à l'eau et perméable à la vapeur d'eau) et/ou hydrophobes.

15 Les supports souples, notamment en textile, susceptibles d'être revêtus de films en élastomères silicones réticulés sont par exemple des tissus pour l'habillement.

La bande de supports souple est enduite sur au moins une de ses faces d'un film silicone apte à réticuler, avec l'assistance
20 de moyens d'activation de la réticulation disposés en aval de la tête d'enduction. Ces moyens d'activation de la réticulation peuvent être des émetteurs de chaleur, de radiations (e.g. UV) ou de faisceaux d'électrons entre autres.

Dans les industries de l'habillement, des tissus techniques
25 ou d'ameublement, il existe un besoin constant en étoffes ne laissant pas passer l'eau mais uniquement la vapeur d'eau. Il s'agit en effet d'un élément de confort particulièrement important pour les utilisateurs que d'être protégés de l'eau, qu'elle provienne de l'extérieur comme l'eau de pluie ou de l'intérieur
30 comme la vapeur d'eau de transpiration vouée à une condensation rapide. Pour éviter cette mise en contact avec l'eau, la barrière textile doit permettre une évacuation rapide de l'eau endogène lorsqu'elle est sous forme vapeur avant qu'elle ne se condense et doit s'opposer à la pénétration de l'eau exogène, même lorsque
35 celle-ci est sous (légère) pression.

Outre ces performances d'imperméabilité à l'eau liquide et de "respirabilité" à la vapeur d'eau, d'autres propriétés sont

requis pour les supports souples, notamment textiles, à savoir notamment : la perméabilité à l'air, l'effet perlant ...

Pour pouvoir être "imper-respirant", un support souple doit être percé de millions de pores assez petits pour ne pas laisser
5 passer les gouttelettes d'eau mais permettre uniquement le passage de l'eau sous forme vapeur.

Deux techniques sont employées pour obtenir cette propriété : le contre collage et l'enduction.

Le contre-collage consiste à laminer une membrane poreuse et
10 très fine sur la couche extérieure du vêtement (2 couches) ou entre la couche extérieure et la doublure (3 couches, exemples GORE®).

Par ailleurs, l'enduction consiste à passer un enduit sur le vêtement sur lequel des microtrous laisseront passer la vapeur
15 d'eau. Le film d'enduction peut être par exemple en polyuréthane microporeux.

Il existe un certain nombre de brevets concernant principalement des supports souples (membranes) "imper-respirantes" microporeuses, imperméables à l'eau et perméables à
20 la vapeur d'eau, en PolyTétraFluoroEthylène expansé, (par ex US-B-5,948,707; US-B-4,187,390; US-B-3,953,566; US-B-4,194,041; WO-A-99/39038), ou à base de polyuréthane (par ex EP-A-0 503 826).

Les silicones sont utilisés dans ces réalisations comprenant des membranes "imper-respirantes", microporeuses.

25 En premier lieu, les silicones peuvent intervenir pour former des revêtements d'imperméabilisation des supports. Cela est illustré par l'EP-A-0 503 826 qui décrit des nouveaux composés organosiliconés, néopentasiloxanes, $\text{Si}(\text{OSiR}^2\text{Q})_4$ avec Q constitué de motifs oxyde d'éthylène et ou oxyde de propylène et
30 l'utilisation de ces silicones lors de la formation d'un film imperméable à l'eau et perméable à la vapeur d'eau. En effet, les membranes polyuréthane souffrent d'une faible résistance à l'abrasion et d'une perte d'imperméabilité à l'eau quand la perméabilité à la vapeur d'eau augmente. Selon l'EP-A-0 503 826,
35 l'utilisation de ces composés organosiliconés à titre de co-ingrédients dans les revêtements polyuréthane, permet de rendre ces derniers plus performants.

Comme décrit dans le WO-A-01/26495, les silicones peuvent également servir à imperméabiliser les coutures.

5 Selon l'US-B-5,948,707 les silicones peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques des membranes "imper-respirantes", microporeuses. Il est plus précisément question dans ce brevet, d'une membrane en PTFE expansé dont l'une des faces est recouverte d'un revêtement élastomère discontinu, qui apporte les propriétés non-glissantes par augmentation substantielle du coefficient de friction.

10 Le WO-A-91/17205 divulgue la mise en œuvre de silicones élastomères réticulables ou non, pour fabriquer des réseaux interpénétrés de résine PTFE et de silicone et améliorer ainsi les caractéristiques physiques du matériau. Ces structures sont microporeuses, imperméables et perméables à la vapeur d'eau avec
15 des caractéristiques physiques et une résistance aux détergents améliorées. La silicone pénètre à l'intérieur des pores produisant un revêtement des nœuds de croisement des fibres et des fibres elles-mêmes.

Il ressort de cette revue de l'état de la technique qu'il
20 n'est pas connu de mettre en oeuvre un élastomère silicone, et encore moins une émulsion "eau-dans-huile silicone", comme matériau constitutif essentiel de supports souples microporeux, imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau.

Pourtant, les confections microporeuses "imper-respirantes"
25 comprenant du silicone connues, restent perfectibles pour ce qui concerne leur imperméabilité à l'eau et leur imperméabilité à la vapeur d'eau, tout en satisfaisant à la contrainte économique.

Par ailleurs, des améliorations sont toujours souhaitables en termes économiques et en termes de conditions opératoires
30 industrielles : facilité de mise en œuvre / hygiène et sécurité.

Dans ces circonstances, un objectif essentiel de l'invention est de proposer un procédé efficace de réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples, ce procédé permettant une amélioration de la perméabilité
35 à la vapeur d'eau des silicones tout en conservant l'imperméabilité à l'eau.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer un procédé économique, aisé à mettre en œuvre et sûr, de réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples.

5 Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer une nouvelle matière première silicone pour des procédés de réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples, cette nouvelle matière première se devant d'être performante (imperméabilité à
10 l'eau/perméabilité à la vapeur d'eau), économique et de manipulation aisée et inoffensive.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer des tissus "imper-respirants" siliconés, tout à fait efficaces, peu coûteux et pouvant être fabriqués dans des conditions
15 industrielles.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord, un procédé de réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples, caractérisé en ce qu'il consiste
20 essentiellement :

♦ à appliquer sur au moins l'une des faces du support, de façon à former un film, une émulsion silicone inverse eau-dans-huile, comportant :

• une phase continue huileuse silicone ϕ s:

25 o réticulable en élastomère

o et comprenant :

➔ -A- au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ;

30 ➔ -B- éventuellement au moins un composé organosilicique réticulant ;

➔ -C- éventuellement au moins un catalyseur de la réaction de réticulation;

• une phase aqueuse ϕ a comprenant au moins 20 % en poids d'eau,

35 • au moins un stabilisant,

♦ à faire en sorte que la phase silicone ϕ s réticule et qu'intervienne une élimination d'eau.

Il s'agit donc d'employer une émulsion inverse eau-dans-huile silicone réactive filmogène, pour enduire un support souple, par exemple une membrane micro-poreuse, en vue de former après réticulation, un revêtement silicone élastomère lui aussi micro-poreux.

Les émulsions silicone inverses sont constituées de gouttelettes d'eau dans une phase continue huile silicone. Les émulsions eau-dans-huile selon l'invention ne comprennent pas les émulsions eau-dans-huile silicone obtenues à partir d'élastomères silicones en solution dans des solvants organiques.

Elles peuvent être obtenues par des procédés d'émulsification bien connus de l'homme de l'art et qui impliquent le mélange d'une phase aqueuse ϕ_a et d'une phase huileuse ϕ_s sans ou avec broyage, c'est à dire sous fort cisaillement.

Sans vouloir être lié à la théorie, le principe de cette invention serait donc le suivant: enduite sur le support à traiter, l'émulsion inverse constitue un film. La phase huile de l'émulsion est ensuite réticulée pour former le revêtement et la phase aqueuse éliminée par évaporation (soit lors de la réticulation, soit par chauffage). La disparition de l'eau entraîne alors la formation de micropores dans le film silicone. Il est donc nécessaire d'utiliser une huile réactive siliconée.

D'autre part, l'élimination de l'eau contenue dans l'émulsion apporte la "respirabilité" au tissu.

Si l'épaisseur de l'enduction est de la taille des particules, l'évaporation de l'eau crée réellement des pores, c'est-à-dire un contact direct entre l'extérieur et l'intérieur du tissu.

En revanche, si l'enduction est plus épaisse que les gouttelettes d'eau, il n'y aura a priori pas ce contact. Néanmoins, il est alors possible qu'il y ait percolation et que des "chemins" soient créés lors de l'évaporation et laissent ainsi passer la vapeur d'eau.

De préférence, la phase silicone ϕ_s possède une viscosité η à 25°C inférieure à 2000 mPa.s, de préférence comprise entre 100 et 1400 mPa.s, et plus préférentiellement encore comprise entre 100 et 800 mPa.s.

De préférence, la phase aqueuse ϕ_a comprend de 30 à 90% poids d'eau, et plus préférentiellement encore de 40 à 80% poids d'eau.

Concernant la granulométrie de la phase dispersée (eau),
5 elle est choisie de manière à conférer une certaine stabilité à l'émulsion inverse. Cette granulométrie n'est pas critique. Il est préférable que cette phase aqueuse ϕ_a présente une granulométrie définie par son diamètre moyen D50 (en μm) telle que :

$$D50 \leq 100$$

10 de préférence $0,001 \leq D50 \leq 50$.

Au sens de l'invention, le paramètre D_{50} est la taille médiane de la répartition granulométrique. Elle peut être déterminée sur le graphe de répartition granulométrique cumulé, obtenu par l'une des techniques analytiques évoquées ci-dessous,
15 en déterminant la taille correspondant au cumul de 50% de la population des particules. Concrètement, ce paramètre granulométrique D_{50} correspond à la dimension maximale moyenne d'au moins 50% de la masse de particules considérées, une D_{50} de 10 μm indique que 50% des particules ont une taille inférieure à 10 μm .
20 Les mesures de granulométrie peuvent être effectuées par des techniques classiques telles que sédimentation, diffraction laser (par exemple COULTER® LSI30 : sous réserve d'utiliser une cuve adaptée à ces mesures), microscopie optique couplée à une analyse d'image, etc.

25 Le stabilisant est de préférence choisi dans le groupe comprenant :

- les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques, ou même zwitterioniques;
- les silicones polyéthers;
- 30 - les particules solides, de préférence des particules de silice éventuellement en combinaison avec au moins un co-stabilisant, préférentiellement sélectionnés parmi les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques ou même zwitterioniques;
- et leurs mélanges ;
- 35 - les particules solides éventuellement en combinaison avec au moins un co-stabilisant, étant particulièrement préférées.

Les tensioactifs sont choisis plus généralement en fonction de l'HLB. Le terme HLB (hydrophilic lipophilic balance) désigne le rapport de l'hydrophilie des groupements polaires des molécules de tensioactifs à l'hydrophobie de leur partie lipophile. Des valeurs
5 de HLB sont notamment rapportées dans différents manuels de base tels que le «Handbook des excipients pharmaceutiques, The Pharmaceutical Press, London, 1994)».

Les émulsions eau/silicone peuvent être stabilisées aussi via des silicones polyéthers (Silicone surfactants - Surfactant
10 Science series V86 Ed Randal M. Hill (1999)).

Par ailleurs, depuis le début du siècle les particules solides sont connues pour permettre la stabilisation d'émulsions eau dans huile. La formation d'une émulsion eau dans huile est favorisée quand l'angle de contact entre l'huile, le solide et
15 l'eau est supérieur à 0°C. L'ajout d'un co-stabilisant peut permettre d'améliorer la stabilité des émulsions. [Journal of colloid and interface science 213, 352-359 (1999)].

Pour ce qui concerne la constitution de la phase continue huileuse silicone ϕ s, il peut s'agir selon un premier mode de mise
20 en œuvre d'une composition de type de celle réticulable par voie cationique, en présence d'un photoamorceur et sous activation actinique. Plus précisément, une telle composition peut comprendre:

-A- au moins un POS porteur de groupements fonctionnels de
25 réticulation, ces derniers étant de préférence choisis parmi les groupements comprenant au moins une fonction éthyléniquement insaturée - avantageusement acrylate et/ou alcényléther - et/ou époxyde et/ou oxéthane,

-B- éventuellement au moins un silane et/ou un POS porteur de
30 groupements fonctionnels de même nature ou non que les groupements fonctionnels de réticulation du POS A,

-C- au moins un système photoamorceur de préférence choisi parmi les sels d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique ou d'un complexe organométallique
35 d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique,

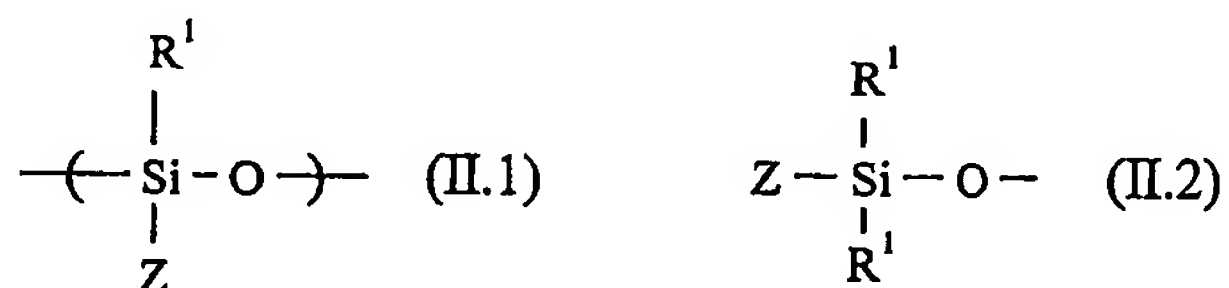
les groupements fonctionnels de réticulation étant de préférence choisis parmi les groupements comprenant au moins une fonction

éthyléniquement insaturée - avantageusement acrylate et/ou alcényléther - et/ou époxyde et/ou oxéthane.

De manière plus préférée encore, les POS A sont des
5 époxysilicones et/ou des vinyléthersilicones qui sont :

→ soit linéaires ou sensiblement linéaires et constitués de motifs de formule (I), terminés par des motifs de formule (II.1) et (II.2),

→ soit cycliques et constitués par des motifs de formule
10 (II.1) :



formules dans lesquelles :

15 • les symboles R^1 sont semblables ou différents et représentent :

- soit un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 , éventuellement substitué, avantageusement par un ou des halogènes, les radicaux alkyles éventuellement
20 substitués préférés étant : méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3 trifluoropropyle,
- soit un radical cycloalkyle en C_5-C_8 , éventuellement substitué,
- soit un radical aryle ou aralkyle, éventuellement
25 substitué :

. notamment par des halogènes et/ou des alcoxyes,

. les radicaux phényle, xylyle, tolyle et dichlorophényle étant tout particulièrement
30 sélectionnés,

- et, plus préférentiellement encore, au moins 60 % molaire des radicaux R^3 étant des méthyles,

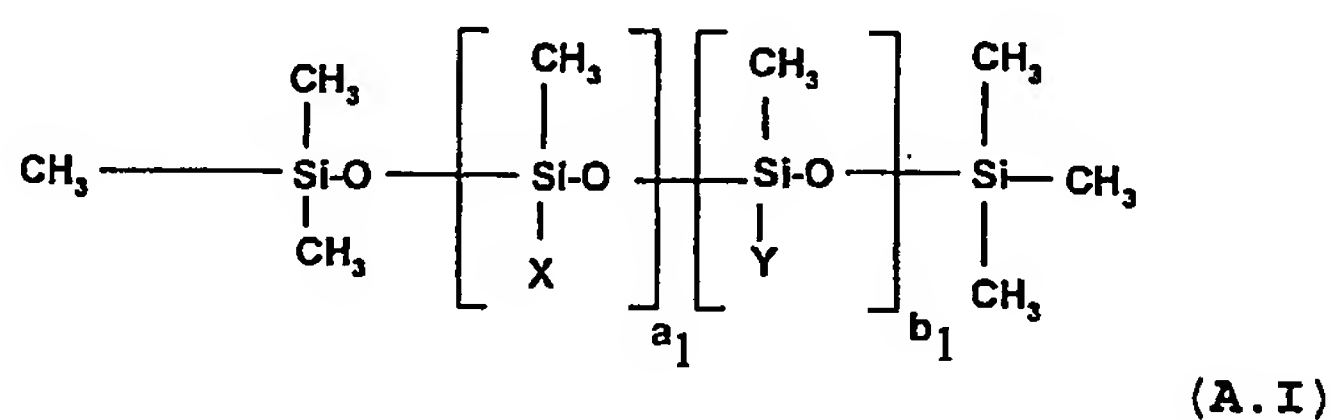
• les symboles Z sont semblables ou différents et
représentent :

35 - soit le radical R^1 ,

- 5 - soit un groupement fonctionnel de réticulation correspondant à un reste époxyde ou vinyléther relié au silicium par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant, avantageusement, de 2 à 20 atomes de carbone comportant, éventuellement, un hétéroatome, l'un au moins des symboles Z correspondant à un groupement fonctionnel de réticulation.

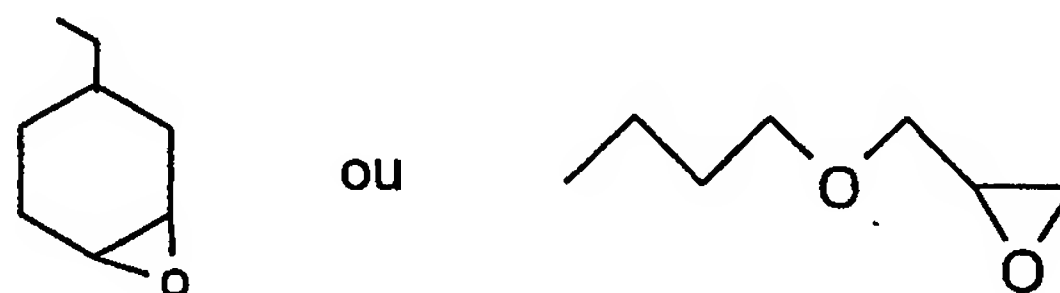
les POS A tout spécialement envisagés dans le cadre de l'invention sont des époxysilicones de formules (A.I) (A.II) suivantes :

10

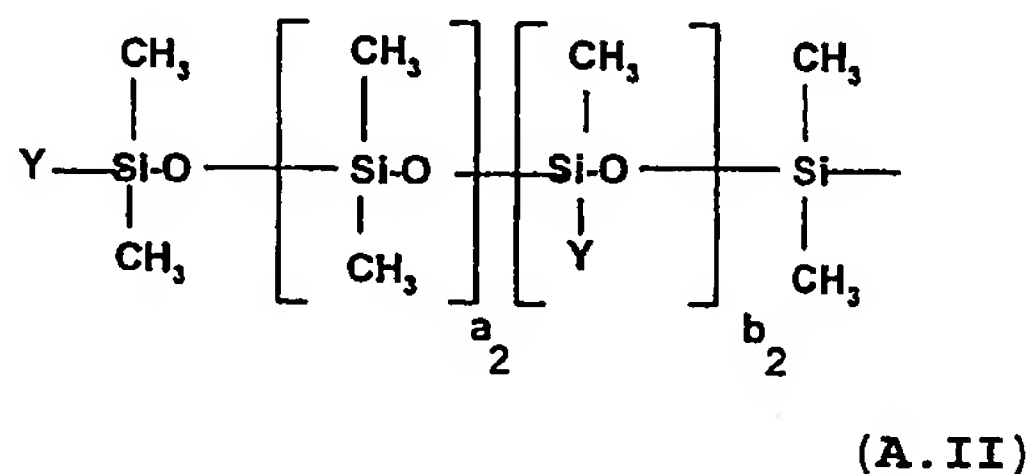


avec

- 15 • X = CH₃ ; Phényle ; Cycloalkyle ; alkyle C₁-C₁₈ ; alcényle ;
-OH ; H ; CH₂-CH₂-CH₂-OH ; CH₂-CH₂-CF₃ ; -(CH₂)_n-CF₃,
n = 1 à 20 ;
• et Y =



20



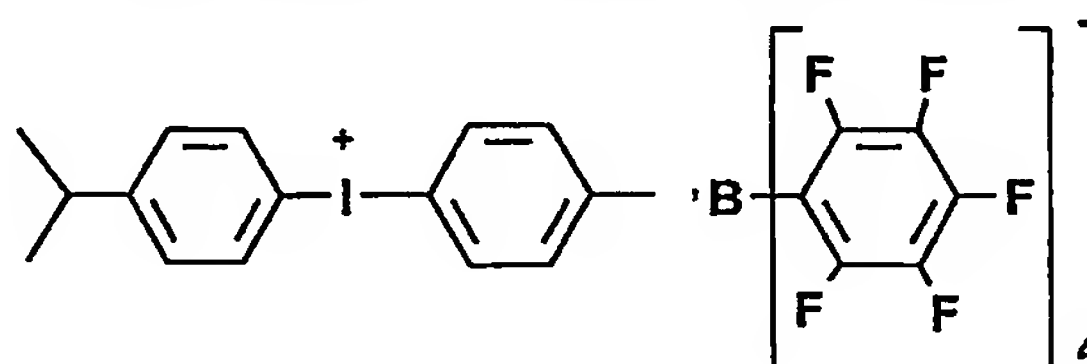
- a₁, a₂ et b₁, b₂ étant définis comme suit dans ces formules (A.I) et (A.II)

25

- | | | |
|-----------------------------------|---|---|
| | 1 ≤ a ₁ , a ₂ | 1 ≤ b ₁ , b ₂ |
| de préférence | 1 ≤ a ₁ , a ₂ ≤ 5 000 | 1 ≤ b ₁ , b ₂ ≤ 500 |
| et plus préférentiellement encore | 1 ≤ a ₁ , a ₂ ≤ 1 000 | 1 ≤ b ₁ , b ₂ ≤ 100 ; |

- a_2 , b_2 étant = 0 dans la formule (A.II) pour donner le disiloxane époxydé (A.III).

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, les amorceurs C sont e.g. : des sels de triarylsulfonium (par exemple: [Aryle]₃S⁺, PF₆ tel que celui commercialisé par la société CIBA GEIGY sous la dénomination Cyracure® PI UV 6990), ou bien les borates d'onium décrits dans la demande de brevet européen N° 0 562 922, dont le contenu intégral est inclus par référence dans la présente demande. Plus précisément encore, on peut mettre en oeuvre en pratique l'amorceur de formule suivante :



En pratique, les amorceurs de l'utilisation suivant l'invention sont préparés de manière très simple par dissolution du borate d'onium ou de complexe organométallique, de préférence d'onium, se présentant sous forme solide (poudre) dans un solvant. Selon une alternative concernant le borate d'onium, ce dernier peut être préparé directement dans le solvant, à partir d'un sel (e.g. chlorure) du cation (iodonium) et d'un sel (par exemple de potassium) de l'anion borate.

De préférence, il est prévu conformément à l'utilisation selon l'invention que l'amorceur (PA) est employé en solution dans un solvant organique, de préférence choisi parmi les solvants donneurs de protons et plus préférentiellement encore parmi le groupe suivant : alcool isopropylique, alcool benzylique, diacétone-alcool, lactate de butyle, esters, et leurs mélanges. Comme cela est revendiqué dans le brevet français N° 2 724 660, les solvants organiques donneurs de protons et à caractère aromatique (alcool benzylique), se comportent comme des accélérateurs de réticulation. Il est donc avantageux de s'en servir pour mettre en solution, le photoamorceur.

Il convient de préciser que par quantité catalytique efficace de PA, on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la réticulation.

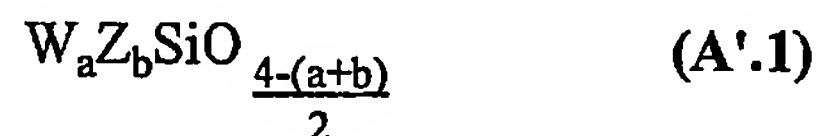
Dans la mesure où en pratique, - comme indiqué supra -, le photoamorceur ou photoinitiateur est avantageusement dissous dans un solvant polaire, en quantité telle que son titre à la solution obtenue soit compris entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10 et 30 % en poids, et plus préférentiellement encore entre 15 et 25 % en poids.

Selon une modalité avantageuse de l'utilisation selon l'invention, l'incorporation du PA en solution dans la phase silicone huileuse ϕ_s se fait à raison de 0,1 à 10 % en poids de solution par rapport au mélange final, de préférence 0,5 à 5 % en poids et plus préférentiellement de l'ordre de 1 % en poids.

En pratique, le photoamorceur est ainsi souvent présent dans cette phase silicone huileuse ϕ_s , avant la mise en émulsion. Ce photoamorceur peut éventuellement jouer le rôle de co-tensioactif.

Conformément à un deuxième mode de mise en œuvre correspondant à un mode de réticulation des silicones par polyaddition, on choisit les produits suivants à titre de constituants de la phase silicone :

- POS (A') : produit présentant des motifs de formule :



dans laquelle :

- W est un groupe alcényle, de préférence vinyle ou alkyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryle et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et tolyle et phényle,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,

éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3;

les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthyl-polysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthyl-vinylpolysiloxanes cycliques, étant plus spécialement sélectionnés;

- POS (B') : produit présentant des motifs siloxyle de formule :

10

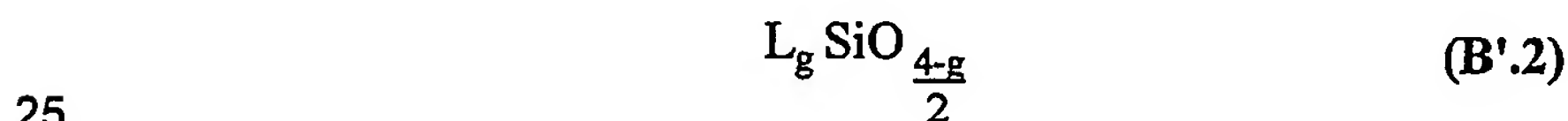


dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur e choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,

- d est 1 ou 2, c est 0, 1 ou 2, d + c a une valeur comprise entre 1 et 3,

- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



25

dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3, et le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxy) (α,ω -diméthylhydrogéo)-siloxane, étant plus spécialement sélectionnés.

30

Ces POS réticulables par polyaddition peuvent être du type de ceux qui réticulent à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition en présence d'un catalyseur métallique en l'occurrence à base de platine. Ce sont des compositions POS réticulables appelées RTV ("Room Temperature Vulcanising") ou Elastomères Vulcanisables à Froid (EVF).

35

Mais il peut être souhaitable au niveau industriel d'accélérer la réticulation en augmentant la température de la couche silicone déposée sur le support souple (par exemple 100-150°C) / four tunnel dans un dispositif industriel fonctionnant en continu. Cela concerne les compositions POS polyaddition dénommées EVC qui est l'abréviation de "élastomère vulcanisable à chaud".

Les compositions POS bicomposantes ou monocomposantes RTV ou EVC de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogénosylylés sur des groupements alkényl sylylés, en présence généralement d'un catalyseur métallique (de préférence au platine), sont décrites par exemple dans les brevets US-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 et 4 340 709.

Selon un troisième mode de mise en œuvre, la phase silicone peut réticuler par polycondensation de groupements OH et/ou de groupements hydrolysables, en présence d'un catalyseur à l'étain. Cela vise des compositions POS bicomposantes ou monocomposantes réticulant à température ambiante par des réactions de polycondensation sous l'action de l'humidité, en présence généralement d'un catalyseur métallique, par exemple un composé de l'étain (RTV polycondensation).

Les POS entrant dans ces compositions RTV polycondensation sont des polysiloxanes linéaires ramifiés ou réticulés porteurs de groupements hydroxyle ou de groupements hydrolysables par exemple alcoxy. De pareilles compositions peuvent contenir en outre un agent de réticulation, qui est, notamment, un cylindre portant au moins 3 groupements hydrolysables comme par exemple un silicate, un alkyltrialcoxysilane ou un aminoalkyle trialcoxysilane.

Ces compositions sont décrites par exemple dans les brevets US-3 065 194, 3 542 901, 3 779 986, 4 417 042 et dans le brevet FR-2 638 752 (compositions monocomposantes) et dans les brevets US-3 678 002, 3 888 815, 3 933 729 et 4 064 096 (compositions bicomposantes).

Outre ces POS, la composition silicone liquide d'enduction peut également contenir :

- D- au moins un promoteur d'adhérence (D);
- E- et/ou au moins additif (E) courant dans les compositions silicone réticulant par voie cationique ou par voie radicalaire, par polyaddition ou par polycondensation.

S'agissant des additifs (E), on peut citer :

- pour les POS réticulables par voie cationique et/ou radicalaire par activation sous rayonnements ou faisceaux d'électrons :
 - . les diluants époxyéther,
 - 5 . les pigments du type noir de carbone, dioxyde de titane, phtalocyanine, benzimidazolone ; les naphthols (BONA pigment lakes) ; diazopyrazolones ; pigments jaunes diarylides ou monoarylides ..benzimidazolone, naphitone, diazopyrazolone...,
 - 10 . les photosensibilisateurs choisis parmi les produits (poly(aromatiques) -éventuellement métalliques- et les produits hétérocycliques (phénotiazine, tétracène, périlène, anthracène, xantopinacole, thioxantone...),
 - 15 . des inhibiteurs de réticulation, de préférence choisis parmi les produits alcalins, et plus préférentiellement encore parmi les produits alcalins de type aminé, par exemple du type de ceux consistant en un silicone sur lequel est greffé au moins un groupement amine, de préférence tertiaire ;
- 20 - pour les compositions RTV POS polyaddition :
 - les ralentisseurs de la réaction d'addition (e.g. tétraméthylvinyltétrasiloxane, pyridine, phosphines, phosphites, amides insaturés et alcools acétyléniques ;
- pour les compositions POS RTV ou EVC polycondensation :
 - 25 les agents réticulants tels que les alkyltrialcoxysilane les silicates d'alkyle, les polysilicates d'alkyle (silicate de méthyle, d'éthyle, silicate d'isopropyle, silicate de n-propyle...) ;
- et de manière générale pour tous les POS :
 - 30 • les pigments,
 - les α -oléfines,
 - Les charges et en particulier les charges siliciques peuvent être par exemple des silices de combustion traitées à l'hexaméthylidisilanes ou à
 - 35 l'octaméthylcyclotétrasiloxanes (surface spécifique 300 m²/g), silice fumée.

Ces charges peuvent être minérales ou non, e.g. : fibre synthétique ou naturelle (polymères) broyés, carbonate de calcium, talc, argile, dioxyde de titane...

5 S'agissant des caractéristiques méthodologiques, on applique sur le support une quantité d'émulsion silicone inverse telle que l'épaisseur du film formant le revêtement est inférieure ou égale à 500 μm , de préférence comprise entre 150 et 300 μm .

10 Selon un autre de ces aspects, l'invention concerne l'utilisation d'une émulsion silicone inverse eau-dans-huile, comportant :

- une phase continue huileuse silicone ϕ_s :

- o réticulable en élastomère

- o et comprenant :

15 →-A- au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ;

→-B- éventuellement au moins un composé organosilicique réticulant ;

20 →-C- éventuellement au moins un catalyseur de la réaction de réticulation ;

- une phase aqueuse ϕ_a ,

- au moins un stabilisant,

25 pour la réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples.

30 Est également protégée par l'invention, toute émulsion silicone inverse eau-dans-huile filmogène, pour la réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples, caractérisée en ce qu'elle comporte :

- une phase continue huileuse silicone ϕ_s :

- o réticulable en élastomère

- o et comprenant :

35 →-A- au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ;

→-B- éventuellement au moins un composé organosilicique réticulant ;

→ -C- éventuellement au moins un catalyseur de la réaction de réticulation ;

- une phase aqueuse ϕ_a comprenant au moins 20 % en poids d'eau,
- au moins un stabilisant,
- 5 • au moins un additif promoteur d'adhésion du revêtement sur le support et/ou d'amélioration des propriétés d'imperméabilité à l'eau et de perméabilité à la vapeur d'eau,
- et/ou au moins un additif permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du revêtement. Les émulsions eau-dans-huile selon
- 10 l'invention ne comprennent pas les émulsions eau-dans-huile silicone obtenues à partir d'élastomères silicones en solution dans des solvants organiques.

Enfin un autre objet de l'invention est constitué par un support souple, de préférence textile, et plus préférentiellement encore textile synthétique, caractérisé en ce qu'il est revêtu sur au moins l'une de ses faces d'un revêtement imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, obtenu par mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessus ou selon l'utilisation tel que

20 définie ci-dessus, ou bien encore à l'aide de l'émulsion tel que définie ci-dessus.

DESCRIPTION DES FIGURES

25

Les Figures 1 & 2 annexées sont des graphes donnant la perméabilité P en g/m² en 24 heures d'un tissu enduit avec l'émulsion inverse eau-dans-huile, en fonction de la teneur en eau en % de l'émulsion.

30

EXEMPLES

Le support utilisé dans ces essais est en polyamide (110 decitex).

35 Les méthodes d'enduction sont bien connues de l'homme de l'art.

Exemples 1 & 2 :

Intérêt de l'enduction à base de l'émulsion inverse d'huile silicone par rapport à l'enduction d'huile silicone seule.

5

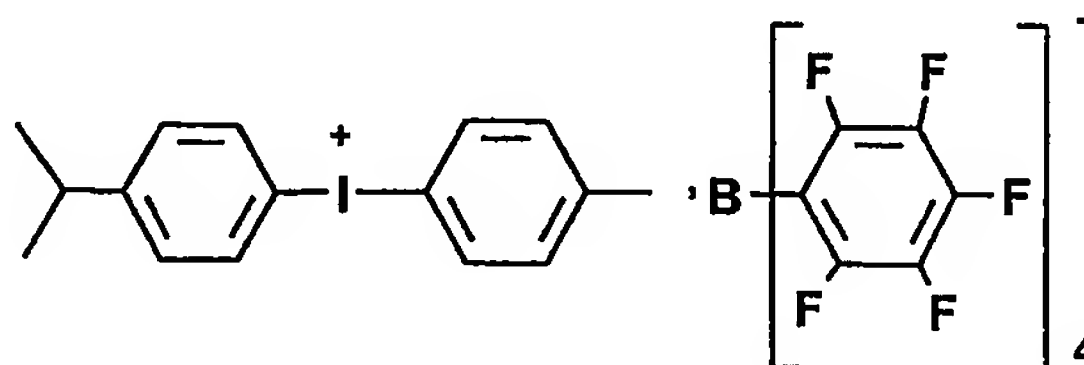
TABLEAU 1

Exemple	Type enduit	Nature huile	% huile	% eau	Nature stabilisation
1	Huile	A.I avec $a_1 = 70-80$ $b_1 = 7-8$ et $\eta = 350$ mPa.s	100	0	-
2	Emulsion inverse	A.I avec $a_1 = 70-80$ $b_1 = 7-8$ et $\eta = 350$ mPa.s	60	40	Silice

A l'échelle du laboratoire, l'huile est introduite dans un réacteur de type IKA équipé d'une pale raclante et d'une contre pale. La silice est introduite dans l'huile sous agitation (80-100 trs/mn). Après dispersion complète de la silice dans l'huile, l'eau est introduite lentement et l'agitation est maintenue jusqu'à complète incorporation de l'eau. A l'arrêt de l'agitation, aucune goutte d'eau ne doit être visible en surface.

La stabilisation est assurée par une silice précipitée hydrophobe (par ex. Sipernat® D10 de Degussa).

Le photoamorceur est présent dans l'huile avant la mise en émulsion, à raison de 0,5% en poids, et associe 0,5% en poids d'un co-solvant constitué par le 1'isopropanol. Le photoamorceur utilisé est celui de formule suivante :



Evaluation de la perméabilité :

En salle conditionnée ou étuve MPC à 25°C et 50% d'humidité relative, le support enduit est positionné de manière étanche sur

une coupelle en aluminium contenant 150 ml d'eau, une goutte de bactéricide et un morceau d'éponge qui permet d'éviter tout contact entre la membrane et l'eau. La coupelle doit être placée pendant 48h dans la salle conditionnée ou l'étuve avant le début des mesures. Après la mise en équilibre, la coupelle est pesée régulièrement toutes les 24 heures.

La courbe de la perte de masse en fonction du temps est tracée. On doit prendre en compte cette courbe lorsqu'elle devient linéaire. La perméabilité P peut ensuite être calculée de la manière suivante:

$$P = \text{pente} / \pi r^2 \quad \text{exprimée en g/m}^2/24 \text{ h.}$$

Avec:

- pente en g/24h

- $r = 0,05\text{m}$: rayon de la surface d'échange à travers la membrane

Les résultats obtenus sont les suivants:

TABLEAU 2

Exemple	Description	Perméabilité g/m ² en 24h
1	Support + A.I avec $a_1=70-80$, $b_1=7-8$ et $\eta=350 \text{ mPa.s}$	63
2	Support + Emulsion inverse A.I avec $a_1=70-80$, $b_1=7-8$ et $\eta=350 \text{ mPa.s}$	402

- L'émulsion inverse d'huile silicone réticulable permet de multiplier par 6.4 la perméabilité à la vapeur d'eau d'une huile silicone.

Exemples 3 à 7 :

Influence de la teneur en eau de l'émulsion inverse :

D'autre part, ce test a été mis en œuvre pour comparer la perméabilité apportée par des émulsions contenant différents taux d'eau: 20%, 30%, 45% et 60%. Les émulsions sont stabilisées avec 8% silice par rapport à l'eau.

Les perméabilités ainsi obtenues sont les suivantes:

TABLEAU 3

Exemple	3	4	5	6	7
% eau/eau+huile	0	20	30	45	60
P g/m ² en 24 h	63	72	79	165	402

- On constate donc que plus la quantité d'eau est grande dans l'émulsion, plus la perméabilité à la vapeur d'eau est importante (voir Fig.1 annexée)

Exemples 8 à 10 :

La perméabilité à la vapeur d'eau a été également évaluée à 38°C et 50% HR.

- 10 Les émulsions inverses utilisées pour l'enduction contiennent de 20 à 60% d'eau.

Les résultats sont les suivants :

TABLEAU 4

15

Exemple	8	9	10
% eau/eau+huile	20	40	60
P g/m ² en 24 h	195	699	2292

Ces résultats sont reportés sur la Fig.2 annexée.

- Sachant qu'en l'absence de revêtement, le support seul conduit à une perméabilité de 3076 g/m² en 24 h, l'émulsion inverse à 60% d'eau permet donc de recouvrir 75% de la perméabilité du support.

Exemples 11 à 14 :

- 25 La perméabilité à la vapeur d'eau (23°C 50%HR) a été également testée sur des tissus vestimentaires contenant du coton et du polyester à partir d'une émulsion inverse à 60% d'eau stabilisée par 8% de silice/eau.

30

Globalement les résultats sont les suivants :

TABLEAU 5

Exemples	Type support	Perméabilité support seul (1)	Perméabilité support +Emulsion inverse (2)	Ratio (1)/(2)
11	Polyester	1769	705	40%
12	Polyamide	2026	810	40%
13	Polyester - coton 67/33	1120	834	74%
14	Coton	1497	1000	67%

- Suivant le support textile utilisé pour l'enduction, on peut recouvrir jusqu'à 74% de sa perméabilité en utilisant une émulsion inverse.

L'ensemble de ces résultats montre que :

- l'utilisation d'une émulsion inverse d'huile silicone réactive permet d'augmenter la perméabilité à la vapeur d'eau de l'huile,
- d'obtenir des revêtements imper-respirants,
- la perméabilité croît avec la teneur en eau de l'émulsion inverse.

REVENDICATIONS

- 5 -1-Procédé de réalisation de revêtements imperméable à l'eau et perméable à la vapeur d'eau, sur supports souples caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :
- ♦ à appliquer sur au moins l'une des faces du support, de façon à former un film, une émulsion silicone inverse eau-dans-huile, comportant :
 - une phase continue huileuse silicone ϕ_s :
 - 10 o réticulable en élastomère
 - o et comprenant :
 - -A- au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ;
 - 15 → -B- éventuellement au moins un composé organosilicique réticulant ;
 - -C- éventuellement au moins un catalyseur de la réaction de réticulation;
 - une phase aqueuse ϕ_a comprenant au moins 20 % en poids
20 d'eau,
 - au moins un stabilisant,
 - ♦ à faire en sorte que la phase silicone ϕ_s réticule et qu'intervienne une élimination d'eau.
- 25 -2-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase silicone ϕ_s possède une viscosité η à 25°C inférieure à 2000 mPa.s, de préférence comprise entre 100 et 1400 mPa.s, et plus préférentiellement encore comprise entre 100 et 800 mPa.s.
- 30 -3-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase aqueuse ϕ_a comprend de 30 à 90% poids d'eau, et plus préférentiellement encore de 40 à 80% poids d'eau.
- 35 -4-Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la phase continue huileuse la phase aqueuse ϕ_a présente une granulométrie définie par son diamètre moyen D50 (en μm) telle que:

$$D50 \leq 100$$

de préférence $0,001 \leq D50 \leq 50$.

5 -5-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique sur le support une quantité d'émulsion silicone inverse telle que l'épaisseur du film formant le revêtement est inférieure ou égale à 500 μm , de préférence comprise entre 150 et 300 μm .

10 -6-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi dans le groupe comprenant :

- les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques, ou même zwitterioniques;
- les silicones polyéthers;
- 15 - les particules solides, de préférence des particules de silice éventuellement en combinaison avec au moins un co-stabilisant, préférablement sélectionnés parmi les tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques ou même zwitterioniques;
- et leurs mélanges;
- 20 les particules solides éventuellement en combinaison avec au moins un co-stabilisant, étant particulièrement préférées.

-7-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase continue huileuse silicone ϕ s comprend :

- 25 -A- au moins un POS porteur de groupements fonctionnels de réticulation, ces derniers étant de préférence choisis parmi les groupements comprenant au moins une fonction éthyléniquement insaturée - avantageusement acrylate et/ou alcényléther - et/ou époxyde et/ou oxéthane;
- 30 -B- éventuellement au moins un silane et/ou un POS porteur de groupements fonctionnels de même nature ou non que les groupements fonctionnels de réticulation du POS A;
- C- au moins un système photoamorceur de préférence choisi parmi les sels d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique;
- 35

les groupements fonctionnels de réticulation étant de préférence choisis parmi les groupements comprenant au moins une fonction éthyléniquement insaturée - avantageusement acrylate et/ou alcényléther - et/ou époxyde et/ou oxéthane.

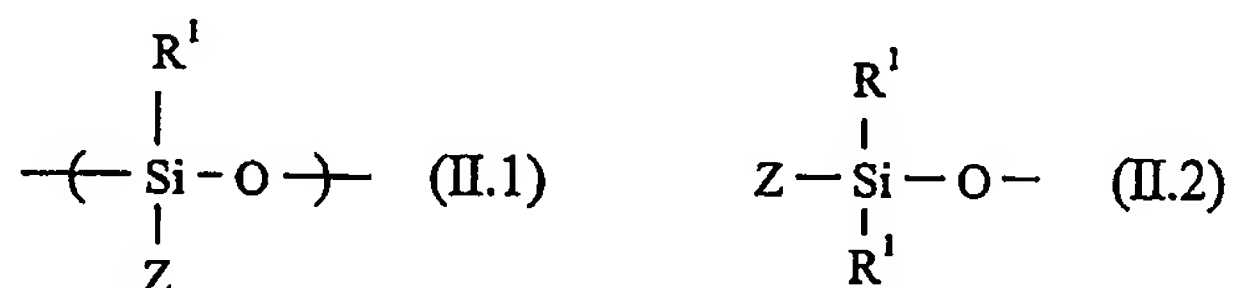
5

-8-Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les POS A sont des époxysilicones et/ou des vinyléthersilicones qui sont :

- soit linéaires ou sensiblement linéaires et constitués de motifs de formule (I), terminés par des motifs de formule (II.1) et (II.2),
 → soit cycliques et constitués par des motifs de formule (II.1) :

10

15



formules dans lesquelles :

- les symboles R^1 sont semblables ou différents et représentent :
 - soit un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_6$, éventuellement substitué, avantageusement par un ou des halogènes, les radicaux alkyles éventuellement substitués préférés étant : méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3 trifluoropropyle,
 - soit un radical cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_8$, éventuellement substitué,
 - soit un radical aryle ou aralkyle, éventuellement substitué :
 - . notamment par des halogènes et/ou des alcoyles,
 - . les radicaux phényle, xylyle, tolyle et dichlorophényle étant tout particulièrement sélectionnés,
 - et, plus préférentiellement encore, au moins 60 % molaire des radicaux R^3 étant des méthyles,

20

25

30

35

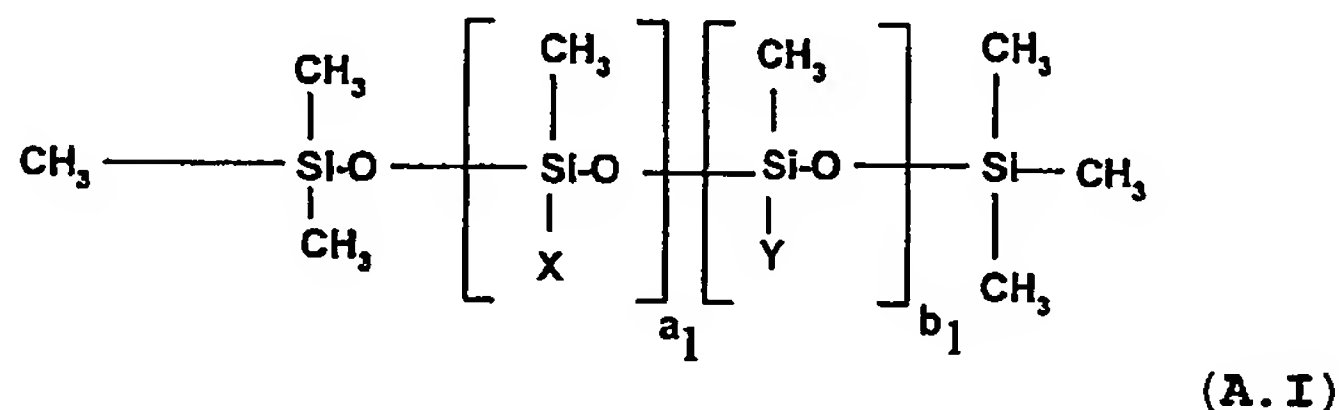
- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :

5

- soit le radical R¹,
- soit un groupement fonctionnel de réticulation correspondant à un reste époxyde ou vinyléther relié au silicium par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant, avantageusement, de 2 à 20 atomes de carbone comportant, éventuellement, un hétéroatome, l'un au moins des symboles Z correspondant à un

10

les POS A tout spécialement envisagés étant des époxysilicones de formules (A.I) (A.II) suivantes :



15

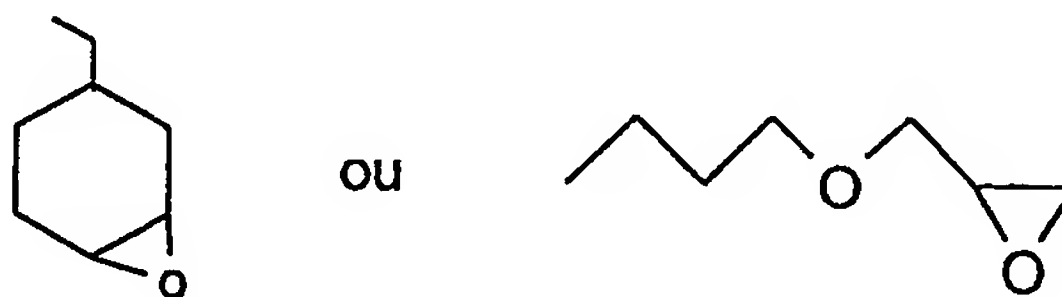
avec

X = CH₃ ; Phényle ; Cycloalkyle ; alkyle C₁-C₁₈ ; alcényle ;

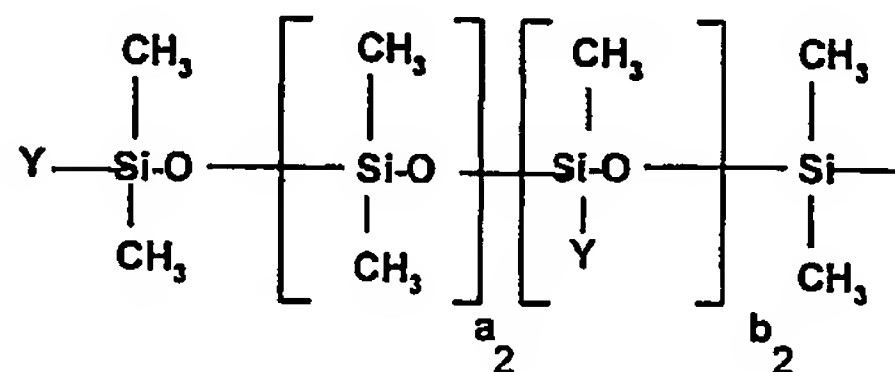
20

-OH ; H ; CH₂-CH₂-CH₂-OH ; CH₂-CH₂-CF₃ ; -(CH₂)_n-CF₃,
n = 1 à 20 ;

- et Y =



ou



25

(A.II)

- a₁, a₂ et b₁, b₂ étant définis comme suit dans ces formules (A.I) et (A.II)

$$1 \leq a_1, a_2$$

$$1 \leq b_1, b_2$$

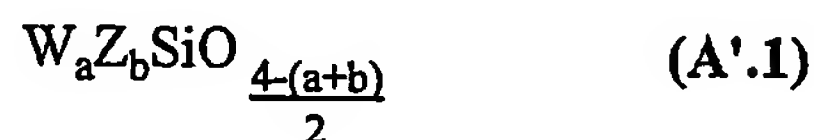
de préférence $1 \leq a_1, a_2 \leq 5\ 000$ $1 \leq b_1, b_2 \leq 500$
 et plus préférentiellement encore

$$1 \leq a_1, a_2 \leq 1\ 000 \quad 1 \leq b_1, b_2 \leq 100 ;$$

- a_2, b_2 étant = 0 dans la formule (A.II) pour donner le
 5 disiloxane époxydé (A.III).

-9-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 l'on choisit les produits suivants à titre de constituants de la
 phase silicone :

- 10 - POS (A') : produit présentant des motifs de formule :



dans laquelle :

- 15 - W est un groupe alcényle, de préférence vinyle ou
 alkyle,
 - Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt
 d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et
 choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant
 de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement,
 20 parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-
 trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryle
 et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et
 tolyle et phényle,
 - a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris
 25 entre 1 et 3,

éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des
 motifs de formule moyenne :



- 30 dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une
 valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3;
 les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les
 copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités
 triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthyl-polysiloxanes
 35 à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthyl-vinylpolysiloxanes
 cycliques, étant plus spécialement sélectionnés;

- POS (B') : produit présentant des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- 5 - L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur e choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-
10 trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,
 - d est 1 ou 2, c est 0, 1 ou 2, d + c a une valeur comprise entre 1 et 3,
15 - éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



20 dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3, et le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxy) (α,ω -diméthylhydrogéo)-siloxane, étant plus spécialement sélectionnés.

25 -10- Utilisation d'une une émulsion silicone inverse eau-dans-huile, comportant :

- une phase continue huileuse silicone ϕ_s :
 - o réticulable en élastomère
 - o et comprenant :
 - -A- au moins un polyorganosiloxane (POS)
30 réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ;
 - -B- éventuellement au moins un composé organosilicique réticulant ;
 - -C- éventuellement au moins un catalyseur de la
35 réaction de réticulation;
- une phase aqueuse ϕ_a ,
- au moins un stabilisant,

pour la réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples.

5 -11- Emulsion silicone inverse eau-dans-huile filmogène, pour la réalisation de revêtements imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, sur supports souples, caractérisée en ce qu'elle comporte :

- une phase continue huileuse silicone ϕ s:
 - o réticulable en élastomère
 - 10 o et comprenant :
 - ➔ -A- au moins un polyorganosiloxane (POS) réticulable par polyaddition, par polycondensation, par voie cationique ou par voie radicalaire ;
 - ➔ -B- éventuellement au moins un composé
 - 15 organosilicique réticulant ;
 - ➔ -C- éventuellement au moins un catalyseur de la réaction de réticulation;
- une phase aqueuse ϕ a comprenant au moins 20 % en poids d'eau,
- au moins un stabilisant,
- 20 • au moins un additif promoteur d'adhésion du revêtement sur le support et/ou d'amélioration des propriétés d'imperméabilité à l'eau et de perméabilité à la vapeur d'eau,
- et/ou au moins un additif permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du revêtement.

25

30 -12- Support souple, de préférence textile, et plus préférentiellement encore textile synthétique, caractérisé en ce qu'il est revêtu sur au moins l'une de ses faces d'un revêtement imperméables à l'eau et perméables à la vapeur d'eau, obtenu par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou selon l'utilisation de la revendication 10, ou bien encore à l'aide de l'émulsion selon la revendication 11.

1/1

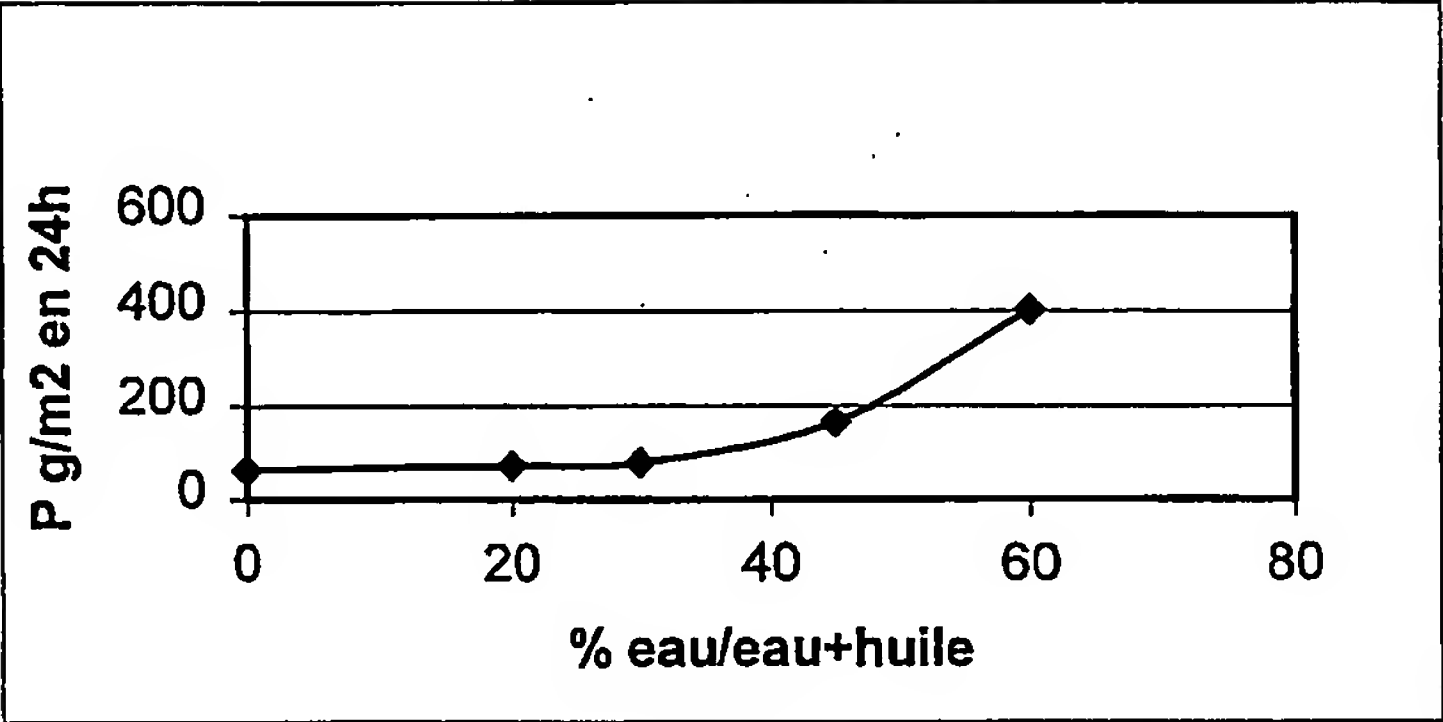


FIG. 1

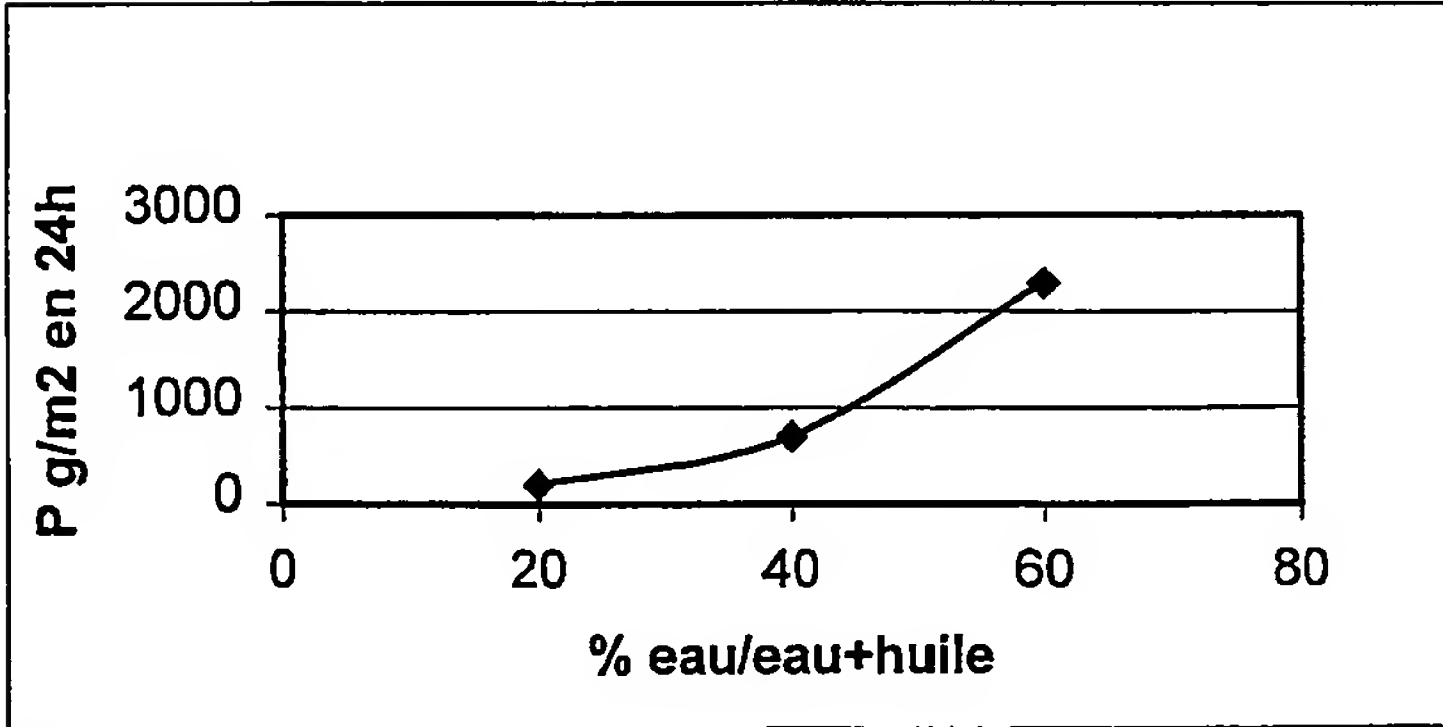


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal	Application No
PCT/FK 03/00382	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06N3/12 D06M15/643 C09D183/04 D06M15/65

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06N D06M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 434 875 A (HINTON EVERETT H JR ET AL) 25 March 1969 (1969-03-25)	1,10,12
X	column 3, line 45 column 7, line 43 - line 46; claims; example 28	11
A	DD 133 197 A (OTTO REINER;BEHNISCH DIETER; KROENING HORST) 20 December 1978 (1978-12-20) the whole document	1,10-12
A	US 3 076 726 A (AULT LAWRENCE H ET AL) 5 February 1963 (1963-02-05) the whole document	1,10-12
A	EP 1 088 540 A (DOW CORNING FRANCE) 4 April 2001 (2001-04-04) the whole document	1,10,12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2003

Date of mailing of the international search report

17/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/FR 03/00382

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 625 010 A (HUHN KARL ET AL) 25 November 1986 (1986-11-25) the whole document	1,10,12
A	EP 0 822 219 A (TOSHIBA SILICONE) 4 February 1998 (1998-02-04) the whole document	1-12
A	FR 2 787 803 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 June 2000 (2000-06-30) the whole document	1-12
A	US 5 789 025 A (ST CLAIR TERRY L) 4 August 1998 (1998-08-04) the whole document	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

Internal Application No
PCT/FR 03/00382

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3434875	A	25-03-1969	NONE	
DD 133197	A	20-12-1978	DD 133197 A1	20-12-1978
US 3076726	A	05-02-1963	DE 1494422 A1 GB 920856 A NL 129800 C NL 262784 A	23-01-1969 13-03-1963
EP 1088540	A	04-04-2001	EP 1088540 A1 JP 2001131021 A	04-04-2001 15-05-2001
US 4625010	A	25-11-1986	DE 3431075 A1 AT 64929 T AU 575678 B2 AU 4656985 A BR 8503484 A CA 1234443 A1 DE 3583362 D1 EP 0173231 A2 JP 1483110 C JP 61060726 A JP 63030339 B KR 8800854 B1 US 4666745 A	27-02-1986 15-07-1991 04-08-1988 27-02-1986 15-04-1986 22-03-1988 08-08-1991 05-03-1986 27-02-1989 28-03-1986 17-06-1988 26-05-1988 19-05-1987
EP 0822219	A	04-02-1998	JP 10036773 A DE 69707216 D1 DE 69707216 T2 EP 0822219 A2 US 5916687 A	10-02-1998 15-11-2001 06-06-2002 04-02-1998 29-06-1999
FR 2787803	A	30-06-2000	FR 2787803 A1 AU 1784100 A CA 2370115 A1 EP 1141109 A1 WO 0039208 A1 US 6511754 B1	30-06-2000 31-07-2000 06-07-2000 10-10-2001 06-07-2000 28-01-2003
US 5789025	A	04-08-1998	US 6017637 A	25-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No
PCT/TK 03/00382

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 D06N3/12 D06M15/643 C09D183/04 D06M15/65		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 D06N D06M C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 434 875 A (HINTON EVERETT H JR ET AL) 25 mars 1969 (1969-03-25)	1,10,12
X	colonne 3, ligne 45 colonne 7, ligne 43 - ligne 46; revendications; exemple 28	11
A	DD 133 197 A (OTTO REINER;BEHNISCH DIETER; KROENING HORST) 20 décembre 1978 (1978-12-20) le document en entier	1,10-12
A	US 3 076 726 A (AULT LAWRENCE H ET AL) 5 février 1963 (1963-02-05) le document en entier	1,10-12
A	EP 1 088 540 A (DOW CORNING FRANCE) 4 avril 2001 (2001-04-04) le document en entier	1,10,12
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 juin 2003		17/07/2003
Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Blas, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman internationale No
PCT/FR 03/00382

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 625 010 A (HUHN KARL ET AL) 25 novembre 1986 (1986-11-25) le document en entier ----	1, 10, 12
A	EP 0 822 219 A (TOSHIBA SILICONE) 4 février 1998 (1998-02-04) le document en entier ----	1-12
A	FR 2 787 803 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 juin 2000 (2000-06-30) le document en entier ----	1-12
A	US 5 789 025 A (ST CLAIR TERRY L) 4 août 1998 (1998-08-04) le document en entier -----	1, 12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au : nbres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00382

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3434875	A	25-03-1969	AUCUN	
DD 133197	A	20-12-1978	DD 133197 A1	20-12-1978
US 3076726	A	05-02-1963	DE 1494422 A1 GB 920856 A NL 129800 C NL 262784 A	23-01-1969 13-03-1963
EP 1088540	A	04-04-2001	EP 1088540 A1 JP 2001131021 A	04-04-2001 15-05-2001
US 4625010	A	25-11-1986	DE 3431075 A1 AT 64929 T AU 575678 B2 AU 4656985 A BR 8503484 A CA 1234443 A1 DE 3583362 D1 EP 0173231 A2 JP 1483110 C JP 61060726 A JP 63030339 B KR 8800854 B1 US 4666745 A	27-02-1986 15-07-1991 04-08-1988 27-02-1986 15-04-1986 22-03-1988 08-08-1991 05-03-1986 27-02-1989 28-03-1986 17-06-1988 26-05-1988 19-05-1987
EP 0822219	A	04-02-1998	JP 10036773 A DE 69707216 D1 DE 69707216 T2 EP 0822219 A2 US 5916687 A	10-02-1998 15-11-2001 06-06-2002 04-02-1998 29-06-1999
FR 2787803	A	30-06-2000	FR 2787803 A1 AU 1784100 A CA 2370115 A1 EP 1141109 A1 WO 0039208 A1 US 6511754 B1	30-06-2000 31-07-2000 06-07-2000 10-10-2001 06-07-2000 28-01-2003
US 5789025	A	04-08-1998	US 6017637 A	25-01-2000